

특 0128008

Korean Patent No. 0128008

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. 6

C04B 35/63

B22C 1/20

B22C 9/04

(45) 공고일자 1998년 04월 02일

(11) 등록번호 특 0128008

(24) 등록일자 1997년 10월 28일

(21) 출원번호 특 1994-038053

(22) 출원일자 1994년 12월 28일

(30) 우선권주장 1993-354148 1993년 12월 28일 일본(JP)

1994-183048 1994년 07월 13일 일본(JP)

(73) 특허권자

가부시끼가이사 카디크 테크놀로지 서비스 사사끼 노부요시
일본국 가나가와현 가와사끼시 다까쓰꾸 사까도 3조에 2-1 가나가와 싸이엔
스 퍼크 미노베이션 센터 니시또 713가부시끼가이사 케이에스피 구보 다
쿄오일본국 가나가와현 가와사끼시 다까쓰꾸 사까도 3조에 2-1 다마 가가꾸 고오
쿄 가부시끼가이사 시미즈 슬레이

일본국 도오쿄도 오오따꾸 가마다 5조에 36-2

사사끼 노부요시

일본국 가나가와현 요코하마시 아오바꾸 아오바다이 1조에 18-13
요코하마 데쓰야일본국 가나가와현 요코하마시 이소고꾸 오까무라 3조에 17-25
하시모토 요시카즈일본국 도오쿄도 스미다꾸 무코오지마 2조에 6-10
오오따 요시로일본국 가나가와현 가와사끼시 가와사끼꾸 시오하마 3조에 22-9 다마 가가꾸
고오쿄 가부시끼가이사 가와사끼겐꾸쇼 나이
세끼구찌 히데오일본국 도오쿄도 오오따꾸 가마다 5조에 36-2 다마 가가꾸 고오쿄 가부시끼
가이사 나이

(74) 대리인

윤동열

설사표 : 증정설 (하자금보 제5221호)(54) 내화물 성형품의 제조방법 및 내화물 성형품을 바인더

요약

본 발명은, (a) 골재와 제1바인더를 결합하여 성형품 소체를 형성하는 공정; (b) 주기율표 4A족 또는 단소를 제외한 4B족 및 3A족 또는 3B족의 금속암록시드 및 그들의 부분 가수분해물 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 금속알록시드류와, 일랄리금속 또는 일랄리도금속의 일랄리화합물을 합성하는 일쿄를 용해으로 이루어지는 제2바인더를, 전기 공정 (a)에 의해 생성된 성형품 소체에 합침시켜 가수분해시키는 공정; (c) 성형품 소체를 건조시키고온에서 소성하는 공정으로 이루어짐을 특징으로 하는 내화물 성형품의 제조방법이고, 또 이와 같은 내화물을 성형품을 제조하는데 사용되는 내화물 성형률 바인더이다.

본 발명에 의하면, 주탕시에 기체 발생이 없고, 기포등의 주조결함을 방지할 수 있고, 또 탕의 흐름이 원활하며, 주강품 등의 살을 얇게 만들 수 있고, 더욱이 상온주조와 비교하여 적은 리이저(riser)로 주강통 등의 주조가 가능하다는 장점이 있고, 또 양호한 치수정밀도를 얻을 수 있고, 경합금으로부터 주강품에 이르기까지의 주조에 이용할 수 있고, 내심부에 강도를 조절할 수 있고, 둥괴성을 향상시킬 수 있는 내화물을 성형품의 제조방법 및 내화물을 성형품용 바인더를 제공할 수 있다.

내포도

도 1

양세서

[발명의 명칭]

내화물 성형품의 제조방법 및 내화물 성형품용 바인더

[도면의 간단한 설명]

제 1 도는 고온주형을 제조하는 방법을 보여주는 공정도이다.

제 2 도는 본 발명의 내화를 성형품용 바인더를 사용하여 중자들이(中子人) 주형을 제조하는 경우의 공정을 보여주는 도면이다.

제 3 도는 제 2 도의 제조공정 전반부의 설명도이다.

제 4 도는 제 2 도의 제조공정 후반부의 설명도이다.

제 5 도는 주형 이외의 세리믹 성형품(예를 들어, 벽감 장식물등)을 제조하는 방법을 보여주는 공정도이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 구사 알루미나 등의 골재를 바인더에 의해 결합함으로써, 특히 고온강도를 가지며, 주형에 일정한 내화률(耐火物) 성형품을 제조하는 방법에 관한 것이며, 이 방법의 실시에 있어서 직접적으로 사용되는 내화를 성형품용 바인더에 관한 것이다.

종래의 세리믹스 성형품(예를 들어, 벽감 장식물 등)의 제조공정에 따르면, 유기 바인더를 써서 성형소체를 형성한 후, 이어서 이 성형소체를 물지처럼한 후에 소결(燒結)하여 제조하고 있다. 그러나, 이러한 공정에서는 성형소체의 물지처럼과정 중에, 그리고 소결과정 중에 그 형상이 무너지는 것을 불리적으로 지울수 있는 형상유지수단을 사용하여야 한다.

이러한 종래의 방법에서는, 특히 이용되는 소결온도(약 1200°C)가 높기 때문에, 비교적 긴 소성(燒成) 시간을 요구하며, 생산성 향상에 지장이 있었다.

또, 대표적인 주조법의 하나로서 레진셀룰드(resin shell mold)법이 알려져 있다. 이 방법은 하기와 같은 많은 특징으로 갖고 있다 :

① 주형사인 피복처리된 모래(coated sand)는 유동성이 양호하여 복잡한 형상의 주형을 정교하게 조형할 수가 있고 :

② 피복처리된 모래는 장기 보전이 가능하며 :

③ 주형의 강도가 높아서 반송이나 형의 조립 등을 기계화할 수 있고 :

④ 주형의 조형속도를 고속화할 수 있으며 :

⑤ 조형한 주형은 그 보존성이 뛰어나고 :

⑥ 주형은 고온에서 열분해되어, 주조후의 통과성이 뛰어나다.

이러한 이유로 하여 이 방법은 자동차 산업등에 있어서 주형, 주를 등의 많은 분야에서 채택되고 있다. 그러나, 이 레진셀룰드 주조법은, 그 주형의 조형에 있어서 뛰어난 생산성을 갖는다는 면점은 있으나, 바인더로서 사용된 수지가 주조시에 연소하여 기체를 발생시키며, 기포(blow-hole : 氧泡) 등의 증대한 불편을 발생시키는 경우가 있고, 또 주강주를 주조의 경우에는 주형의 내열성이 부족하여 살두께를 충분히 알게 할 수 없다는 문제가 있다. 또, 피복처리된 모래에서 바인더로 사용된 수지(염화물수지)는 주강주 폐불수지)는 연소하여 이 주형에 의해 제조된 주강주들에 가단(加炭)현상을 유발하고, 이에 의해 주강주들의 물성을 악화시키는 문제가 있다.

또 유기 자경성(自硬性)의 바인더(예를 들어, 페놀, 포란, 무레탄 등)를 사용하여 주형을 형성하는 주조법도 널리 알려져 있으나, 상기한 바인더를 사용한 주형은, 레진셀룰드법에서와 같은 주조결합을 갖고 있다.

본 발명은 상기한 문제점을 감안하여 적수된 것으로, 기본적인 구성은 유기바인더를 사용하여 형성한 성형품 소체에, 특정의 금속알록시드(metal alkoxide)류 및 알킬리화환물의 알코올용액으로 이루어진 내화를 성형품용 바인더를 함침(侵浸)시킨 후, 미들의 바인더를 소성공정에서 무기 바인더로 변환시키는 것으로 이루어져 있다.

따라서, 본 발명의 목적은, 일반적으로 정밀주조(Precision Casting)로 행해지는 수법으로, 미리 고온으로 가열된 주형에 용융금속을 솟아 넣는 고온주형법(High-Temperature Mold)을 이용하여, 탄소강이나 스텐레스강 등의 압운술 주조에 유용한 주형(내화를 성형품)을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은, 주형에의 주탕(注湯)시에 기체의 발생이 없고, 기포 등의 주조결합을 방지할 수 있으며, 탕의 흐름이 양호하여 주강품 등의 얇은 살 주조가 가능하고, 주강 주조시의 유기 바인더의 연소에 의한 가단 등의 물성악화를 가급적 막지할 수 있고, 더욱이 주조시의 라이저(riser)의 필요량이 적으며, 고온주형의 방법의 실시에 적합한 주형을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은, 유기 바인더에서 무기 바인더로 전환하는 공정에서, 바인더 치환을 위한 수축률을 가급적 방지할 수 있으며, 이에 의해 치수정밀도에 뛰어난 주형을 제조할 수 있는 주형의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은, 저온에서 고온에 이르는 넓은 온도범위에서 뛰어난 강도를 가지며, 경합금으로부터 주강품에 이르는 주조 재료에 있어 이용할 수 있는 다양한 주형을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은, 상기한 뛰어난 특성을 갖는 고온주형에 적합한 주형을 비롯하여 여러가지 주형과 중자(中子, core), 및 벽감 장식물, 미술품, 위생기구 등의 내화를 성형품을 제조하는 데에 사용되는 내화를 성형품용 바인더를 제공하는 것이다.

본 발명에 의하면, 상기한 목적들은 하기의 공정으로 이루어짐을 특징으로 하는 내화를 성형품의 제조방

(a) 풀재와 제 1 바인더를 결합하여 성형품 소체를 형성하는 공정

(c) 성형품 소체를 건조시켜 고온에서 소성하는 공정.

상기한 공정에서 얻게 되는 내화를 성형품은, 주형 또는 종자로 사용될 수 있으며, 고온 소성 후에 다시 고온에서 소공하는 공정을 병용함으로써 강도를 향상시킬 수 있다.

고로 여기서 노출되는 경향은 투자자에게 투자를 하는 펀드의 수익률을 예상하는 데 있어 중요한 역할을 한다.

④ 국제의 제1비미터를 경험하며 출자 소리를 향유하는 면접

(b) 물체와 세이버너를 결합하여 양자 소체를 형성하는 경우,

(b) 주기율표 4A족 또는 4B족(탄소는 제외) 및 3A족 또는 3B족의 금속알록시드 및 그들의 부분 가수분해물 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 금속알록시드류와, 일칼리금속 또는 일칼리트금속의 일칼리화합물을 합유하는 일カル코를 용액으로 이루어지는 제 2 비먼더를, 전기 공정 (a)에 의해 생성된 소체로 합침시켜 가수분해시키는 물질;

(c) 상기 중자 소체를 주형내에 위치를 정하고, 이 주형내에 소설모형재(消失模型材 : Lost Model Material)를 주입함에, 상기 중자 소체를 감싸 둘린 소설모형(Lost Model)을 형성하는 과정 :

(d) 살기 소실 모형에 슬러리(Sturrry) 및 스터코(Stucco : 치장벽토) 입자들을 교대로 수회 되풀이 도포하여 내부구조를 혼성화 층 격조시키는 공정 ;

이 대화율을 증정한 후, 전도사기는 88%

(f) 상기한 종자 소체와 상기한 내화물층을 동시에 소성하는 공정.

즉, 증자들미(入) 주혈인 내화물 성형품을 제조하는 방법에서는, 증자와 주혈(외형)을 도시며 조성(bake) 한다.

제 1 바인더는 유기계(열경화성수지, 자경성수지 등) 또는 무기계(물유리)(water glass 등)일 수 있다. 바인더의 가수분해 반응은 대기중의 수분, 가습기에 의한 수분, 할수밀코울 증의 수분에 의해 행해질 수 있다. 주형을 제조하는 경우에는 고온에서의 소성 후에, 고온상태에 있는 주형에 물을 유통시켜 주형을 주조(注湯)한다. 주형을 제조하는 경우에는 주조(주조) 조각(조형砂)을 주조(주조) 조각(조형砂)에 부착(부착)시킨다. 주형은 물을 유통시켜 주형을 주조(주조) 조각(조형砂)에 부착(부착)시킨다. 주형은 물을 유통시켜 주형을 주조(주조) 조각(조형砂)에 부착(부착)시킨다.

이개드 중 주도(0.5 Gbps)는 알코를 용제 중에 비인더 성분으로서, 하기 일반식 산기한 제조방법에 사용되는 바인더로는,

R은 M¹(OR)_n 또는 M₂(OR)_m이다. 주기율표 4A족 또는 탄소를 제외한 4B족의 금속을, M₂는 주기율표 3A족 또는 3B족의 금속(단, 식중, M¹은 주기율표 4A족 또는 탄소를 제외한 4B족의 금속을, M₂는 주기율표 3A족 또는 3B족의 금속을 나타내며, R은 서로 동일하거나 또는 다른 탄소수 1~6개의 일킬기, 탄소수 6~8개의 마릴기, 탄소수 2~6개의 일록시일킬기, 또는 탄소수 7~12개의 아릴옥시일킬기이며, M¹이 Si인 경우 n은 0~3의 정수이고, M¹ Si가 아닌 경우에는 m은 0이다)로 표시되는 알코올·기용성의 금속알콕시드 및 그들의 부분 가수분해를 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 금속알콕시드류를 금속산화물로 환산하여 1~50종량%의 양으로 합유하여; 또, 하기 일반식

$M(DR')$ 또는 $M'(DR')$.

(단, 석증 M^* 은 알킬리금속을, M' 은 일킬리도금속을 나타내며, R' 는 수소 또는 탄소수, 1~6개의 일킬기기를 표시되는 알코올을 가능성이 일킬리화합물을 금속산화물로 환산하여 1~16종량%의 양으로 할유 나타낸다)로 표시되는 알코올을 경형성의 일킬리화합물을 하는 것임을 특징으로 하는 내용을 경형성 품종 바인더이다.

한 것들을 특성으로 하는 대화를 증명하는 대화이다.
 본 발명에 있어서, 바인더 성분을 구성하는 금속알록시드는 주기율표 4A족 또는 탄소를 제외한 4B족의 금속 M' 또는 주기율표 3A족 또는 3B족의 금속 N'의 금속알록시드 또는 그들의 부분 가수분해물이다. 여기에 서, 금속알록시드를 형성하는 금속 N'의 예로는, 주기율표 4A족 금속으로서 Tl(티탄), Zr(지르코늄) 등을 들 수 있고, 또 탄소를 제외한 주기율표 4B족 금속으로서 Si(규소), Be(베르마늄), Sn(주석), Pb(납) 등을 들 수 있고; N'의 예로는, 주기율표 3A족 금속으로서 Sc(스칸듐), Y(미트륨) 등을 들 수 있고, 또 3B족으로서 Al(알루미늄), Ba(칼륨) 등을 들 수 있다.

톨릴옥시프로필기, 톨릴옥시부틸기 등을 들 수 있다.

또, 상기한 금속알록시드의 부분 가수분해률로서는, 그것의 가수분해률이 55% 미하이고, 알코올 용제에 용해되는 것이라면, 특별히 제한되지 않으며, 부분 가수분해률은 적색상(곧은 사슬모양)이거나, 망상조직 (Network) 또는 고리상이든 상관없다.

또, 상기한 금속알록시드 및 그들의 부분 가수분해률로 이루어지는 금속알록시드류는, 1종만을 단독으로 사용해도 좋고, 또는 2종 이상의 혼합률로서 사용해도 좋다.

본 발명에 있어, 상기한 금속알록시드류로서 가장 바람직한 것은, 주형사의 성분이며, 쉽게 모래와 결합 할수 있다는 점에서, 하기의 일반식

R_nSi(OR)_{4-n}

(단, 식중 R은 서로 동일하거나 또는 다른 탄소수 1~6개의 알킬기, 탄소수 6~8개의 아릴기, 탄소수 2~6개의 알록시알록시기 또는 탄소수 7~12개의 아릴옥시알록시기이며, 끝은 0~3의 정수이다)로 표시되는 규산 에스테르류(Silicate esters), 알킬규산에스테르류 및 그들의 부분 가수분해률을 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 규산에스테르이다.

구체적으로, 테트라알록시실란류(tetraalkoxysilanes)의 예로는, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라프로록시실란, 테트라아이소프로록시실란, 테트리부톡시실란, 메톡시트리에톡시실란, 디에톡시디에톡시실란, 메톡시트리에톡시실란, 메톡시트리아이소프로록시실란, 미메톡시디미소프로록시실란, 및 메톡시트리부톡시실란을 들 수 있고; 알킬트리알록시실란류(alkyltrialkoxysilanes)의 예로는, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리프로록시실란, 메틸트리아이소프로록시실란, 메틸트리부록시실란, 메틸트리에톡시실란, 및 메틸트리아이소프로록시실란을 들 수 있다.

디알킬디알록시실란류(dialkyldialkoxysilanes)의 예로는, 디메틸디에톡시실란, 디에틸디에톡시실란, 디에틸디프로록시실란, 디메틸디아이소프로록시실란, 미메틸디부록시실란, 디에틸디에톡시실란, 디에틸디에메틸디아이소프로록시실란을 들 수 있고; 트리알킬알록시실란류(trialkylalkoxysilanes) 톡시실란 및 디에틸디아이소프로록시실란을 들 수 있고; 트리알킬알록시실란류(trialkylalkoxysilanes)의 예로는, 트리메틸에톡시실란, 트리메틸프로록시실란, 트리메틸아이소프로록시실란, 트리메틸부록시실란, 트리메틸에톡시실란, 트리에틸메톡시실란 및 트리에틸아이소프로록시실란을 들 수 있다.

아릴옥시실란류(aryloxysilanes)의 예로는, 테트라페녹시실란, 테트라톨릴옥시실란 등을 들 수 있고; 아릴알록시실란류(arylalkoxyloxysilanes)의 예로는, 메틸트리페녹시실란, 애릴트리페녹시실란, 디메틸디페녹시실란, 디메틸디페녹시실란 및 메틸트리톨릴옥시실란을 들 수 있다.

알록시알록시실란류(alkoxyalkyloxysilanes)의 예로는, 테트라메톡시에틸실란, 테트라메톡시에틸실란, 테트라메톡시미소프로필실란, 테트라에톡시에틸실란 및 테트라에톡시미소프로필실란을 들 수 있고; 아릴옥시알록시실란류(aryloxyalkyloxysilanes)의 예로는, 테트라페녹시에틸실란, 테트라페녹시에틸실란, 테트라페녹시프로필실란, 테트라페녹시미소프로필실란 및 테트라톨릴옥시에틸실란을 들 수 있다.

그리고, 그외의 바람직한 금속알록시드류로서는 트리메톡시보린, 트리에톡시보린, 테트라부록시티탄, 테트라부록시지로코늄 및 트리아이소프로록시알루미늄을 들 수 있다.

이들 금속알록시드류의 함유량에 대해서는, 금속산화물로 환산하여(예를 들어, 금속알록시드류가 규산에스테트류인 경우에는 SiO₂로 환산) 1~50중량%, 바람직하게는 4~30중량%의 범위인 것이 좋다. 1중량%보다 적으면, 내화를 성형품으로 하는 경우, 금속알록시드류에서 유래한 금속산화물의 함유량이 부족해지고, 적으면, 내화를 성형품으로 하는 경우, 금속알록시드류에서 유래한 금속산화물의 함유량이 부족해지고, 소정의 강도(예를 들어 10kg/cm² 이상, 바람직하게는 30kg/cm² 이상)의 내화를 성형품을 얻을 수 없고, 한편 50중량%를 초과하면, 용해도의 관점에서 알칼리화합물의 용해량이 0.5중량% 미만이 되어, 소정의 강도를 얻을 수 없게 된다.

또, 다른 바인더 성분인 알칼리화합물에 대해서는, 금속 Rⁿ의 예로서 리튬, 나트륨, 칼륨 등을 들 수 있고, 바람직하게는 나트륨과 칼륨을 들 수 있다. 또, 상기한 알칼리금속의 알록시드를 형성하는 치환기 Rⁿ의 예로는, 수소; 탄소수 1~6개의 알킬기, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아이소프로필기, 부틸기, 페닐기, 헥실기 및 시클로헥실기; 페닐기; 톨릴기; 알록시알록시기; 또는 아릴옥시알록시기를 들 수 있다. 이들 알칼리화합물을 1종만을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상의 혼합률로서 사용해도 좋다.

이들 알칼리화합물의 함유량에 대해서는, 금속산화물로 환산하여(예를 들어, 알칼리화합물의 금속이 나트륨인 경우에는 Na₂O로 환산) 0.5~16중량%, 바람직하게는 1~10중량%의 범위인 것이 좋다. 0.5중량%보다 적으면, 내화를 성형품으로 하는 경우, 알칼리금속의 알록시드류에서 유래한 금속산화물의 함유량이 부족해지고, 소정의 강도(예를 들어 10kg/cm² 이상, 바람직하게는 30kg/cm² 이상)의 내화를 성형품을 얻을 수 없고, 한편 16중량%를 초과하면, 용해도의 관점에서 SiO₂의 용해량이 1중량% 미만이 되어, 소정의 강도를 얻을 수 없게 된다.

또, 상기한 바인더 성분, 즉 금속알록시드류 및 알칼리화합물을 용해하는 알코올 용제로서는, 예를 들어 메틸알코올, 에틸알코올, 프로필알코올, 아이소프로필알코올, 부틸알코올, 미소부틸알코올, 아밀알코올, 헥실알코올, 시클로헥실알코올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 에틸셀로솔브(ethyl cellulose), 메틸셀로솔브, 프로필셀로솔브, 부틸셀로솔브, 페닐에틸셀로솔브 및 페닐에틸셀로솔브를 들 수 있다.

본 발명의 내화를 성형품을 바인더에는, 다음한 목적으로 상기한 것 이외의 혼가제를 첨가할 수 있다. 예를 들어, 힙첨성을 개선할 목적으로 도데실벤젠설폰산나트륨(Sodium dodecylbenzenesulfonate)와, 풀리에틸글리콜알킬알록시드류 등의 알칼리 또는 중성의 계명활성제 등을 들 수 있다.

본 발명의 내화를 성형품용 바인더를 사용하여 제조할 수 있는 다양한 내화를 성형품으로는, 이들의 제조

에 있어서 하기의 단계로 구성된 공정이 적용된 것이기만 하다면 어떤 것이라도 가능하다 :

골재와 소체 바인더(제 1 바인더)를 결합하여 성형품 소체를 성형하는 단계 : 이 성형품 소체에 본 발명의 바인더를 합침시키고, 합침한 바인더 중의 알코올 용제를 제거하거나 제거하지 않는 단계 ; 상기한 성형품 소체 중에 합침한 바인더 성분을 가수분해하는 단계 : 및 얻게 된 성형품 소체를 건조시키 소성하는 단계.

미리한 성형품의 구체적인 예로는, 성형주조에서 사용되는 소형(fired molds)이나 종자(中子 cores), 셀룰드주조에서 사용되는 주형이나 종자, 정밀주조법의 일종인 인베스트멘트주조(investment casting)에서 사용되는 종자, 세라믹 주형주조의 주형이나 종자, 풍력-다이캐스팅 주조 및 압력-다이 캐스팅에 사용되는 종자, 벽감 장식물이나 미술품 또는 위생기구 등의 내화를 성형품 및 세라믹 관련제품 등을 들 수 있다.

여기에서, 성형품 소체를 성형하기 위한 골재로는, 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 규사(Siliceous sand), 알루미나, 석영, 자로콘(Zircon), 용융실리카, 실리카 분말, 블라미트(Mulite), 핵심 블라미트, 샤모트(Chamotte), 핵심사모트 등을 들 수 있고, 실제의 사용에 있어서는, 제조되는 내화를 성형품의 용도 등에 따라서, 이를 중에서 1종 또는 2종 이상을 알맞게 선택하여 사용할 수 있다.

상기한 골재와 함께 사용되는 소체 바인더(제 1 바인더)에 대해서도, 특별히 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 유기 바인더로는 셀룰드주조에서 사용된 폐늘수지 등의 열경화성수지계, 자경성의 우레탄수지계, 푸란수지계 및 폐늘수지계 등을 들 수 있고, 반면 무기 바인더로는 물유리(water glass), 툴로마달 실리카 등을 들 수 있다. 이 소체 바인더에 대해서도 실제의 사용에 있어서는, 제조되는 내화를 성형품의 용도 등에 따라서, 이를 중에서 1종 또는 2종 이상을 알맞게 선택하여 사용할 수 있다.

상기한 골재와 소체 바인더를 결합하여 성형품을 성형하는 방법에 대해서도, 특별히 제한되는 것은 아니며, 종래 공지의 방법을 이용할 수 있다.

성형품 소체에 본 발명의 바인더를 합침시키는 방법에 대해서는, 예를 들어, 성형품 소체를 바인더 중에 훑지하고, 다음에 바인더에서 성형품 소체를 고집어내어 바인더를 빼는 '합침→액체빼기'의 방법이나, 이 '합침→액체빼기' 공정 후에 건조공정을 거쳐 알코올 용제를 제거하는 '합침→액체빼기→건조'의 공정을, 필요에 따라 수회 반복하는 방법이나, 감압하에 성형품 소체에 바인더를 합침시키는 방법, 및 샤워에 서와 같이 바인더를 분무하는 방법 등을 들 수 있다.

상기한 방법들에 의해 성형품 소체 중에 합침된 바인더 성분을 가수분해하는 방법에 대해서는, 예를 들어, 대기중에 방치하는 방법, 온도 30~80°C 및 습도 40~100%의 가열, 가습의 상태에서 소점의 시간동안 방치하는 방법, 가압실내에서 1~7kg/cm²의 가압 조건하에 증기를 도입하여 실시하는 방법, 할수알코올 중에 훐지시키는 방법, 계면활성제를 함유한 수용액 중에 험지하는 방법 등을 들 수 있다.

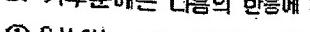
상기 가수분해를 종료한 후, 얻게 되는 성형품 소체를 적당한 방법으로 건조시키고, 이어서 600°C 이상, 바람직하게는 1000~1100°C에서 소성하여, 내화를 성형품을 얻는다.

본 발명은, 알코올 용제 중의 일킬실리케이트나 아릴실리케이트의 부분 가수분해물에 알칼리화합물을 도입하기 때문에, 예를 들어, 나트륨알콜레이트(Sodium alcoholate) 또는 수산화나트륨 등을 사용하는 것을 특징으로 한다. 나트륨알콜레이트는 갈칼리아이지만, 일킬실리케이트 또는 아릴실리케이트 등의 금속알록시드류를 가수분해시키는 힘없이, 균일하게 용해될 수 있다.

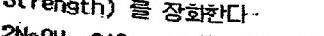
본 발명에 있어서 바인더의 경화용 기구는 정해지지 있지는 않지만, 다음과 같이 요약될 수 있는 것이다.

1. 나트륨알콜레이트로서, 예를 들어 나트륨에틸레이트(C₂H₅ONa) ; 일킬실리케이트로서, 예를 들어 에틸실리케이트를 각각 필요한 분량으로 알코올에 혼합한다.

2. 가수분해는 다음의 반응에 의해 NaOH와 SiO₂를 생성한다.



3. 가수분해에 의해 생성된 NaOH와 SiO₂로부터 Na, O, SiO₂를 생성하여 고온강도(High-Temperature Strength)를 장화한다.



가수분해후, 바인더 강도는 200°C에서부터 서서히 일킬실리케이트의 가수분해에 의해 생성된 SiO₂의 강도에 의해 치환되며, 다시 400°C에서부터 서서히 Na₂O, SiO₂가 생성되어, 고온에서의 강도가 강화되게 된다. 성형품 소체의 바인더로 유기 바인더를 사용한 경우, 또는 소성공정 중 약간의 수분미 생기는 경우에는, 소성공정 중에 가수분해가 일어나기 때문에, 소성공정 전의 오토클레이브(autoclave) 등의 가열, 가습 장치를 사용하여 가수분해 공정을 생략할 수 있다.

본 발명에 의하면, 본 발명의 내화를 성형품 바인더(제2바인더)는 알코올용액이기 때문에, 골재와 소체바인더(제 1 바인더)에 의해 성형된 성형품 소체중에 효과적으로 합침되어, 가수분해 공정 및 미온은 건조 및 정정 중에, 바인더 성분 중의 금속알록시드류로부터 금속신화물이 생성되고, 또 바인더 중의 알킬화합물을 부터도 금속산화물이 생겨, 연이어 합해지는 소성 공정에 의하여 금속알록시드류에서 유리한 금속산화물과 알킬화합물에서 유래한 금속산화물이 서로 골재와 결합하여, 이것에 의해 내화를 성형품의 높은 강도가 얻어진다.

상과 같이, 본 발명에 의하면, 제 1 바인더의 유기계 바인더를 함유한 성형품 소체를, 제 2 바인더로 혼합처리한 후, 고온에서 소성처리함으로써, 무기의 성형품 소체로 전환시킬 수 있고, 저온에서 고온에

이르기까지 강도를 증대시킬 수 있다. 이에 의해 소성 또는 소결시에 성형품의 형이 불괴하는 것을 방지하기 위한 물리적 형상유지수단이 필요없게 되거나, 간단해진다. 또, 소성(소결) 온도도 증례의 방법에서 보다 낮아지고, 생산성이 향상된다.

이 방법에 의해 증자를 성형하는 경우에는, 주조시에 증자로부터의 기체발생이 적기 때문에 성형주조, 글형주조나 다이캐스팅 주조에서 그대로 사용할 수 있다. 또, 주조시 수포등의 주조결함의 발생을 가급적 억제할 수 있다. 특히 소성온도를 높게 하여 소결한 경우에는, 성형품, 주형, 증자의 강도는 더욱 증대된다.

또, 본 발명에 의하면, 제2비인더를 합침시킨 증자를 사용하여 증자와 주형을 동시에 소성할 수 있다. 이는 정밀주조용 성형에 있어서 제조 공정을 단순화한다.

본 발명에 사용되는 골재로서, 규사, 틀라미트, 알루미나, 석영, 지르콘 등이 가능하고, 이 골재에 혼합되는 제1비인더로는 유기계, 무기계 어느 것도 무방하다.

제 2 비인더로는, 일킬실리케이트 또는 아릴실리케이트를 포함한 금속알록시드류와, 나트륨알클레이트로 이루어진 알칼리화합물을 함유하는 것으로, 이때 각 성분의 혼합비율은, 가수분하후의 Na_2O 와 SiO_2 의 구성비율에 대응시키는 것이 바람직하다. 또 가수분해반응은 대기중의 수분, 가습기에 의한 수분, 항모알코올의 수분을 이용해도 좋다.

본 발명의 방법에 의해 주형을 제조할 때, 주형을 고온에서 소성한 직후에 용융금속으로 주탕(注湯)하는 것이 바람직하며, 고온의 주탕으로써, 용융금속의 흐름을 개선시킬 수 있고, 미로써 얇은 두께를 갖는 제품을 얻는 것이 가능해지기 때문이다. 이 때문에 스테레소주강 등의 얕은 두께 제품의 주조가 가능해진다.

이하, 본 발명의 바인더를 사용하는 내화를 성형품의 제조방법에 대하여, 그 대표적인 방법을 도면을 참조하여 상세히 설명한다.

제 1 도는 본 발명에 따른 실시예인 고온주형을 제조하는 방법을 보여주는 공정도이다. 먼저 주형의 주원료로서 골재와 유기 바인더(제 1 바인더)를 배무려 반죽한다(제 1 도, 단계 100A).

골재로서는 예를 들어 규사를 사용한다. 바람직하게는, 규사로 JIS 규격 G5901(1954)의 규정에 의한 8호가 좋다. 또 지르콘 모래, 알루미나 또는 용융 실리카도 사용할 수 있다. 유기 바인더로서는 예를 들어 페놀수지를 사용하는데, 주원료의 전체 중량에 대해 약 2%의 양으로 사용하여 통상적 셀룰드법에 의해 성형한다(단계 102A).

다음으로, 혼성된 주형을 제 2 바인더에 약 10분간 침지한다(단계 104A). 여기에서 사용되는 제 2 바인더로는, 나트륨에틸레이트와 에틸실리케이트를, Na_2O 로 농도 환산하여 2% 및 SiO_2 로 농도 환산하여 12%를 생성할 수 있는 분량을 동시에 말고을에 혼합한 것으로 한다.

그런 다음, 삼기 주형을 합수알코올에 10분간 침지하여 가수분하하고(단계 150), 이어서 건조시킨다(단계 106). 제 1 바인더로서 가열에 의해 수분을 발생하는 유기 바인더를 사용한 경우에는, 발생한 수분만으로 가수분해 반응을 실시할 수도 있고(단계 151), 이때는 건조공정이 필요없다.

삼기 주형을 1000°C에서 1시간 소성하여, 세라믹주형을 완성한다(단계 152), 세라믹주형이 소성직후 1000°C의 온도에 있는 동안, 1600°C의 용융강을 주형에 주탕한다(단계 154). 날각후, 주형을 제거하고 제품을 완성한다(단계 158).

제1도의 실시예에 의하면, 증례 제 1 바인더로서 널리 사용되고 있는 수지인, 열경화성 수지를 제 1 바인더로 할유한 피복처리된 모래를 사용하여 고온 소성을 적용할 수 있다. 즉, 증례의 피복처리된 모래는 약 200°C에서 경화되지만, 고온(약 1000°C)에 소성을 수는 없었다. 그러나, 본 발명에 따르면, 주형 소체의 표면에 제 2 바인더를 합침시켜 가수분해함으로써, 충분한 고온 강도를 갖게 할 수 있다. 이 때문에 고온(약 1000°C)에서 소성한 직후에 용융금속을 주탕할 수 있게 된다. 미와 같이 고온의 주형, 주탕에 의하여 얇은실 제품의 주조가 가능케 된다.

또, 제 1 도의 실시예에 있어서는, 주형을 제조하는 경우에 대하여 설명하였지만, 주형에 대해서뿐만 아니라, 증자만을 조형할 때도, 제 1 도에서 보여주는 실시예의 방법으로 행할 수 있다.

제 2 도는, 본 발명에 의한 증자들(入) 주형을 제조하는 경우의 공정을 보여주는 공정도이며, 제 3 도는 이 공정의 전반부의 설명도, 제 4 도는 이 공정의 후반부의 설명도이다.

먼저, 증자의 주원료로서 골재와 유기 바인더(제 1 바인더)를 배무려 반죽한다. 골재의 예로는, 규사90중량% 실리카본말10중량%를 혼합하여 사용한다. 여기에서, 규사는 JIS규격 G5901(1954)의 규정에 의한 8호가 바람직하다.

제 1 바인더로는 페놀수지 등의 열경화성 수지를 사용할 수 있다. 제 1바인더는 레진셀룰드법 등에서 널리 사용되고 있는 것이며, 약 200°C에서 경화하고, 특히 저온에서 충분한 강도를 갖는다. 그러나 소성시 등의 고온 처리 과정 중에 삼기한 제 1 바인더는 강도를 잃는다.

다음에 삼기에서 성형된 증자 소체 10을 제 2 바인더에 약 10분간 침지하여 바인더 함량을 12를 혼성한다(단계 104, 제3B도). 삼기 증자 소체를 합수알코올에 10분간 침지하여, 합침된 바인더 성분을 가수분해한다. 제 2 바인더는, 나트륨알클레이트와 폴리에틸실리케이트를 무수 알코올에 혼합한 것이다. 이 바인더는 증자소체 10의 표면에서 일맞는 깊이까지 베어들어, 열간강도(熱間強度)를 증대시키는 작용을 한다.

즉, 전기한 단계 100에서, 골재에 혼입된 제 1 바인더는 통상 250°C 정도까지는 충분한 강도를 유지하매 300°C를 넘으면 강도가 급격히 저하하지만, 단계 104에서 합침시키는 제 2 바인더는 250~1000°C에서 충분한 열간강도를 증자에 부여하는 작용을 갖는 것이다.

다음에 삼기한 비와 같이 하여 바인더를 합침시킨 증자 소체 10을 건조시킨다(단계 106). 건조 후에, 증

자소체 10에 파라핀 앤스를 바른다(단계 108, 제3C도), 이 도포는 60~90°C에서 용융된 파라핀 앤스 속에 제 2 바인더를 혼합시킨 증자 소체 10을 1분 정도 혼지함으로써 실시한다. 그 결과 표면에 앤스를 14가 형성되고, 증자 소체 10의 모래가 떨어지는 것을 방지한다. 또 증자의 강도를 증가시키며, 증자를 이송하는 과정 중에 증자의 표면을 막아주고, 증자를 보존하는 과정 중에 증자가 습기를 빨아들이는 것을 막는다. 또, 이 앤스를 14에는 다음 공정의 앤스패팅의 성형성을 좋게 하는 효과도 있다.

이와 같이 증자 소체 10에 바인더를 혼합시켜서 얻은 바인더-혼합층 12의 외측에 앤스층 14를 형성함으로써, 제 3 C도에 보여주는 증자 10A가 완성된다. 이 증자 10A를 금형 18내에 고정시키고, 금형 18내에 확스나 밸포스티들 등의 소설모형 재료를 시출하여 소설모형 20을 형성한다(단계 110, 제4D도).

이와 같이 증자 10A를 감산 상태의 소설모형 20의 외측에 내화물로 피복처리한다. 즉, 소설모형을 슬리리 반응조에 침지 처리하고(단계 112), 이어서 스터코 입자들을 뿌리는 공정(단계 114)을 수회 반복하여, 소정의 두께의 내화물을 22를 형성한다(제4E도). 여기에서 사용되는 내화물은 증자 소체 10의 물제와 같은 것을 사용할 수 있다. 그리고 이 내화물을 22를 충분히 건조시킨 후(단계 116), 소설모형 20을 틀납(脫蠅·앤스를 분리하는 것)하고(단계 118) 다시 소설한다(단계 120).

틀납에 의해 증자 10A의 앤스층 14는 소설하고, 증자 10A의 표면에는 바인더혼합층 12가 나타난다. 이 소성에 의하여 바깥쪽의 내화물을 22와 함께 안쪽의 앤스층 14를 제거한 증자 10A도 동시에 소성된다. 이 결과 증자 소체 10, 바인더-혼합층 12를 포함하는 세라믹 셀 주형 24가 얻어진다(제4E도).

틀납(단계 118)은 오토클레이브에 의해 고온 수증기 중에서의 가열에 의해 행해지는데, 이때 바인더 혼합층 12에 내포된 제 2 바인더의 가수분해반응이 진행된다. 그리고 이후의 소성에 의해 전기 요약원 경화기 구에 대하여 열반응이 일어나고, 바인더혼합층 12의 강도가 더욱 증대된다.

증자 10A 및 내화물을 22를, 오토클레이브에서의 가수분해반응 및 건조 후에, 다시 가열하여 800~1000°C에서 0.5~20시간 동안 소성하며, 이런 고온을 유지하면서 다음 주탕 공정으로 옮긴다. 소성온도와 소성 시간은, 사용하는 풀제의 열팽창률에 의해 바뀌어야 하는 것은 물론이다.

주탕 공정에서, 주형 24내의 공간으로, 즉 내화물을 22와 바인더-혼합층 12의 틈사이로, 약 1600°C의 용융강 등의 용융금속을 주탕한다(단계 122). 그리고 네각후, 틈을 해체하고(단계 124), 증자 소체 10A를 제거한다(단계 126).

상기의 증자 소체 10A 및 내화물을 22의 제거는, 예를 들어 전동이나 충격등의 물리적 수법에 의해 증자 10A의 대부분을 제거하고, 잔부를 용융가성소다에 침지하여 이것을 용융함으로써 실시한다. 그 결과, 제260이 완성된다(제4F도).

제 5 도는, 주형 미외의 세라믹 성형품(예를 들어, '비강 장식물')을 제조하는 다른 실시예를 보여주는 공정도이다. 제 5 도에서는, 제 1 도에 있어서의 주형 소체의 성형공정(단계 102A)이 성형품 소체의 성형 공정(단계 102B)으로 바뀐 것뿐이다. 따라서, 제 1 도의 각 단계에 대응하는 단계에 부호 B를 붙이고, 상기한 설명들은 반복하지 않는다. 제 5 도의 공정에 의해 주형이나 증자를 제작하면, 금형주조나 다이-캐스팅 주조에 사용 가능한 강도를 줄 수 있다. 더욱이, 제 5 도의 성형품은 강도를 증대시키기 위하여 소성 온도를 높이고, 예를 들어 1100°C 이상으로 가열하여 소결시켜도 좋다. 이 경우에 인버스트먼트주조에 단독으로 사용 가능한 세라믹 증자를 얻을 수 있다.

이하, 실시예 및 비교예에 의거하여 본 발명을 구체적으로 설명한다.

[실시예 1]

메틸실리케이트 4[메틸실리케이트 40 : 조성 SiO₂의 함량 40.6%, 점도 4.8 C.P.(25°C)] 369.5g를 2%의 밀폐가능한 혼합용기에 분취하여, 여기에 이소프로필알코올 319.4g과 28중량%의 NaOH, 에탄올용액 311.1g를 첨가하고, 교반기를 사용하여 밀폐상태에서 30분간 교반하고, 실시예 1의 내화물 성형품용 바인더를 조제하였다.

상기 실시예 1의 바인더에 있어서의 금속알록시드류 및 알칼리화합물의 농도는, 각각 금속산화물 SiO₂로 환산하여 15중량%이며, 또 Na₂O로 환산하여 5중량%였다.

한편, 지르콘-피복처리된 모래(7호 모래 : 폐놀수지 2중량% 함유)를 사용하고 10mm×10mm×50mm크기의 시험체(성형품 소체)를 성형하였다.

시험체를 실온에서, 상기한 실시예 1의 하인더 중에 밀폐상태에서 30분간 침지한 후, 시험체를 끄집어 내어 5분간 액체를 뺐다.

이렇게 하여 얻은 시험체를, 할수알코올(60%) 중에 10분간 침지하여, 시험체 속에 혼입된 바인더를 가수분해한 후, 80°C에서 60분간 건조시켰다.

이렇게 얻게 된 시험체를 1000°C의 소설로 안에 장치하여, 1000°C에서 1시간 소성하고, 미어서 실온이 될 때까지 냉卻한 후, 노에서 끄집어 내어, 항절강도(抗折強度)를 측정하였다. 그 결과는 항절강도는 60kg/cm²이었다. 항절강도는 JIS-K-6910에 준하여 측정하였다. 이때, 시험체의 크기는 상기한 차수로 하였다.

[실시예 2]

메틸실리케이트 51[메틸실리케이트 51 : 조성 SiO₂의 함량 51.0%, 점도 4.86 C.P.(25°C)] 382.3g를 2%의 밀폐가능한 혼합용기에 분취하여, 여기에 이소프로필알코올 53.8g과 28중량%의 NaOH, 에탄올용액 563.9g를 첨가하고, 교반기를 사용하여 밀폐상태에서 30분간 교반하고, 실시예 2의 내화물 성형품용 바인더를 조제하였다.

상기 실시예 2의 바인더에 있어서의 금속알록시드류 및 알칼리화합물의 농도는, 각각 금속산화물 SiO₂로

환산하여 19.5중량%이며, 또 Na₂O로 환산하여 9중량%였다.

한편, 지르콘, 피복처리된 모래(7호 모래 : 페놀수지 2중량% 함유)를 사용하여 10mm×10mm×50mm 크기의 시험체(성형품 소체)를 성형하였다.

시험체를 실온에서, 상기한 실시예 2의 바인더 중에 밀폐상태에서 30분간 침지한 후, 시험체를 고집어 내어 5분간 액체를 뺐다.

이렇게 하여 얻은 시험체를, 온도 30°C 및 습도 95%의 조건 속에 1.5시간 동안 노출시키고, 온도 80°C 및 습도 95%의 조건 속에 2.5시간 동안 노출시켜서, 시험체 속에 함첨된 바인더를 가수분해한 후, 80V에서 60분간 건조시켰다.

이렇게 얻게된 시험체를 1000°C의 소성로 안에 장치하여, 1000°C에서 1시간 소성하고, 이어서 실온이 될 때까지 방냉한 후, 노에서 고집어 내어 항절강도를 측정하였다. 그 결과는 항절강도는 70kg/cm²이었다. 항절강도는 JIS-K-6910에 준하여 측정하였다. 이때, 시험체의 크기는 상기한 치수로 하였다.

[실시예 3]

상기한 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 에틸실리케이트 40 200g을 2/의 밀폐가능한 혼합용기에 분취하여, 여기에 이소프로필알코올 100g을 첨가하고, 교반기를 사용하여 밀폐상태에서 30분간 교반한 후, 이에 에틸실리케이트 40의 가수분해를 실시하고, 다시 6시간 밀폐상태에 유지하여, 가수분해를 30%의 에틸실리케이트 가수분해 용액을 조제하였다.

이렇게 조제된 에틸실리케이트 가수분해 용액에 21중량%의 NaOC₂H₅에탄올용액 355.1g과 이소프로필알코올 344.9g을 첨가하고, 교반기를 사용하여 밀폐상태에서 30분간 교반하고, 실시예 3의 내화를 성형품용 바인더를 조제하였다.

상기 실시예 3의 바인더에 있어서의 금속알록시드류 및 알칼리화합물의 농도는, 각각 금속산화률 SiO₂로 환산하여 8.1중량%이며, 또 Na₂O로 환산하여 3.4중량%였다.

이렇게 하여 제조된 실시예 3의 바인더를 사용하여, 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 시험체를 형성하고, 시험체를 실온에서, 상기한 실시예 3의 바인더 중에 밀폐상태에서 30분간 침지한 후, 시험체를 고집어 내어 5분간 액체를 제거하고, 이어서 80°C에서 60분간 건조시켰다.

실시예 3에서는 침지→건조를 반복한 후, 실시예 1에서와 같이 가수분해, 건조, 소성을 실시하였다. 이어서 실온이 될 때까지 방냉한 후, 노에서 고집어 내어, 가수분해, 건조 후에 내한 치수변화와 항절강도를 측정하였다. 치수측정은 캘리퍼스(Caliper ; 절坑도 0.05mm)를 사용하여, 각 3점의 평균치로부터 구하였다. 그 결과는, 치수변화는 0.2%였고, 항절강도는 80kg/cm²이었다.

[실시예 4]

상기한 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 에틸실리케이트 40 100g을 0.5/의 밀폐가능한 혼합용기에 분취하여, 여기에 이소프로필알코올 50g을 첨가하고, 교반기를 사용하여 밀폐상태에서 10분간 교반한 후, 이에 에틸실리케이트 40의 가수분해를 실시하고, 다시 6시간 밀폐상태에 유지하여, 가수분해를 25%의 에틸실리케이트 가수분해 용액을 조제하였다.

한편, 상기한 실시예 2에서 사용한 것과 동일한 에틸실리케이트 51 100g을 0.5/의 밀폐가능한 혼합용기에 분취하여, 여기에 이소프로필알코올 50g을 첨가하고, 교반기를 사용하여 밀폐상태에서 10분간 교반한 후, 이에 에틸실리케이트 51의 가수분해를 실시하고, 다시 6시간 밀폐상태에 유지하여, 가수분해를 25%의 에틸실리케이트 가수분해 용액을 조제하였다.

이렇게 조제된 상기한 에틸실리케이트 가수분해 용액과 에틸실리케이트 가수분해 용액을 혼합한 후, 다시 가수분해시키기 위해 6시간 밀폐상태에 유지하여, 가수분해를 30%의 실리케이트 가수분해 용액을 조제하였다.

이렇게 조제된 에틸실리케이트 가수분해 용액 178.7g에 28중량%의 NaOC₂H₅에탄올용액 143.1g과 이소프로필알코올 678.2g을 첨가하고, 교반기를 사용하여 밀폐상태에서 30분간 교반하고, 실시예 4의 내화를 성형품용 바인더를 조제하였다.

상기 실시예 4의 바인더에 있어서의 금속알록시드류 및 알칼리화합물의 농도는, 각각 금속산화률 SiO₂로 환산하여 5.3중량%이며, 또 Na₂O로 환산하여 2.3중량%였다.

이렇게 하여 제조된 실시예 4의 바인더를 사용하여, 상기 실시예 3에서와 동일한 방법으로 시험체를 형성하고, 시험체의 치수변화와 항절강도를 측정하였다. 그 결과는, 치수변화는 0.3%였고, 항절강도는 85kg/cm²였다.

[실시예 5]

상기한 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 에틸실리케이트 40 369.5g을 2/의 밀폐가능한 혼합용기에 분취하여, 여기에 이소프로필알코올 319.4g과 28중량%의 NaOC₂H₅, 에탄올용액 311.1g을 첨가하고, 교반기를 사용하여 밀폐상태에서 30분간 교반하고, 실시예 5의 내화를 성형품용 바인더를 조제하였다.

상기 실시예 5의 바인더에 있어서의 금속알록시드류 및 알칼리화합물의 농도는, 각각 금속산화률 SiO₂로 환산하여 15중량%이며, 또 Na₂O로 환산하여 5중량%였다.

한편, 지르콘-피복처리된 모래(7호 모래 : 페놀수지 2중량% 함유)를 사용하고 10mm×10mm×50mm 크기의 시험체(성형품 소체)를 성형하였다.

시험체를 실온에서, 상기한 실시에 5의 바인더중에 밀폐상태에서 30분간 험지한 후, 시험체를 끄집어 내 30분간 액체를 뺏다.

이렇게 하여 얻은 시험체를, 가수분해하지 않고 80°C에서 60분간 건조시켰다.

이렇게 얻게된 시험체를 1000°C의 소성로 안에 장치하여, 1000°C에서 1시간 소성하고, 이어서 실온이 될 때까지 방냉한 후, 노에서 끄집어 내어, 항절강도를 측정하였다. 그 결과는 항절강도는 58kg/mm²이었다. 항절강도는 JIS-K-6910에 준하여 측정하였다. 이때, 시험체의 크기는 상기한 치수로 하였다.

[비교예 1]

3호 물유리(SiO₂ 농도 28.8중량% 및 Na₂O농도 9.26중량%) 300g를 밀폐가능한 혼합용기에 분취하여, 여기에 물 700g를 첨가하고, 교반기를 사용하여 밀폐상태에서 30분간 교반하고, 비교예 1의 바인더를 조제하였다.

상기 비교예 1의 바인더에 있어서의 SiO₂의 농도는 8.64중량%였고, Na₂O의 농도는 2.8%이었다.

이렇게 하여 얻게된 비교예 1의 바인더를 사용하여, 상기한 실시에 2에서 사용했던 동종의 시험체를 실시에 2에서와 같이 바인더에 험지한 후, 시험체를 김암용기에 넣어서 600mmHg의 분위기 하에서 30분간 유지하고, 다시 이 김암용기에 CO₂ 기체 상당이 될때까지 넣어서, 시험체내에 혼투시켜서 바인더를 경화시킨 후, 이어서 80°C에서 60분간 건조시켰다.

이렇게 하여 얻게된 시험체에 대하여 실시에 3에서와 같이, 치수변화와 항절강도를 측정하였다. 그 결과는, 치수변화에 있어서는 부분적인 변형이 인정되고 또 항절강도는 6kg/mm²이었다.

(5) 청구의 쓰위

청구항 1

하기의 공정으로 이루어짐을 특징으로 하는 내화를 성형품의 제조방법 ; (a) 골재와 제 1 바인더를 결합하여 성형품 소체를 형성하는 공정 ; (b) 주기율표 4A족 또는 탄소를 제외한 4B족 및 3A족 또는 3B족의 금속알록시드 및 그들의 부분 가수분해를 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 금속알록시드류와, 일칼리금속 또는 일칼리로금속의 일칼리화합물을 함유하는 알코올 용액으로 이루어지는 제 2 바인더를, 전기 공정(a)에 의해 성형된 성형품 소체에 합침시켜 가수분해시키는 공정 ; 및 (c) 성형품 소체를 건조시켜 고온에서 소성하는 공정.

청구항 2

제 1항에 있어서, 내화를 성형품은 주형임을 특징으로 하는 내화를 성형품의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 고온에서의 소결공정을 더 부가하여 실시함을 특징으로 하는 내화를 성형품의 제조방법.

청구항 4

하기 공정으로 이루어짐을 특징으로 하는 증자들이(入) 주형인 내화를 성형품의 제조방법.

(a) 골재와 제 1 바인더를 결합하여 증자 소체를 형성하는 공정 :

(b) 주기율표 4A족 또는 탄소를 제외한 4B족 및 3A족 또는 3B족의 금속알록시드 및 그의 부분 가수분해를 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 금속알록시드류와, 일칼리금속 또는 일칼리로금속의 일칼리화합물을 함유하는 알코올 용액으로 이루어지는 제 2 바인더를, 전기 공정(a)에 의해 성형된 증자 소체에 합침시켜 가수분해시키는 공정 :

(c) 상기 증자 소체를 주형내에 위치를 정하고, 이 주형내에 소실모형재를 주입하여, 상기 증자 소체를 감싸 물린 소실모형을 형성하는 공정 :

(d) 상기 소실모형에 슬러리 및 스터코 입자들을 교대로 수회 반복하여 도포하여 내화물층을 형성한 후, 건조시키는 공정 :

(e) 상기 소실모형을 소실시키는 공정 ; 및

(f) 상기한 증자 소체와 상기한 내화물층을 동시에 소성하는 공정.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 골재로는 규사, 블라이트, 알루미나, 석영, 지르콘 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물이며, 제 1 바인더는 유기계 또는 무기계임을 특징으로 하는 내화를 성형품의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 제 2 바인더 중의 상기 금속알록시드류는 일킬실리케이트 및 아릴실리케이트의 어느 한쪽이거나 또는 양쪽의 부분 가수분해물이고, 상기 일킬리화합물은 일킬리금속의 수산화물이거나 그의 염 또는 일록시드이며, 이를들 가수분해 후의 SiO₂와 Na₂O의 구성비율에 상응하도록 배합함을 특징으로 하는 내화를 성형품의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 가수분해반응은 대기중의 수분, 가습기에 의한 수분, 할수알코올 중의 수분에 의해 행해짐을 특징으로 하는 내화를 성형품의 제조방법.

청구항 8

알코올 용제 중에 바인더 성분으로서, 하기 일반식

$R_{\text{m}}M'(\text{OR})_{\text{n}}$ 또는 $M'(\text{OR})_n$

(단, 식중, M' 은 주기율표 4A족 또는 탄소를 제외한 4B족의 금속들, M 는 주기율표 3A족 또는 3B족의 금속을 나타내며, R 는 서로 동일하거나 또는 다른 탄소수 1~6개의 알킬기, 탄소수 6~8개의 아릴기, 탄소수 2~6개의 알콕시알킬기, 또는 탄소수 7~12개의 아릴옥시알킬기이며, M' 이 Si인 경우 n 은 0~3의 정수이고, M' 이 Si가 아닌 경우에는 n 은 0이다)로 표시되는 알코올 가용성의 금속알콕시드 및 그들의 부분 가수분해물 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 금속알콕시드류를 금속산화물로 환산하여 1~50중량%의 양으로 함유하며; 또 하기 일반식

$M'OR'$ 또는 $M'(\text{OR}')_n$

(단, 식중 M' 은 알킬리금속들, M' 는 알킬리토금속을 나타내며, R' 는 수소 또는 탄소수 1~6개의 알킬기를 나타낸다)로 표시되는 알코올 가용성의 알킬리화합물을 금속산화물로 환산하여 1~16중량%의 양으로 함유하는 것임을 특징으로 하는 내화를 성형품용 바인더.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 금속알콕시드류가 하기의 일반식 :

$R_{\text{m}}\text{Si}(\text{OR})_{\text{n}}$

(단, 식중 R 은 서로 동일하거나 또는 다른 탄소수 1~6개의 알킬기, 탄소수 6~8개의 아릴기, 탄소수 2~6개의 알콕시알킬기 또는 탄소수 7~12개의 아릴옥시알킬기이며, m 은 0~3의 정수이다)으로 표시되는 규산메스테르류 또는 알킬규산메스테르류 및 그들의 부분 가수분해물들로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종이상의 혼합물임을 특징으로 하는 내화를 성형품용 바인더.

청구항 10

제 4 항에 있어서, 글재로는 규사, 폴리아이트, 알루미나, 석영, 지르콘 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물이며, 제 1 바인더는 유기계 또는 무기계임을 특징으로 하는 내화를 성형품의 제조방법.

청구항 11

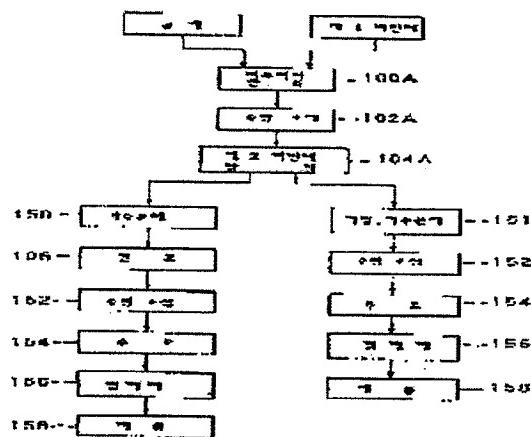
제 4 항에 있어서, 상기 제 2 바인더 중의 상기 금속알콕시드류는 알킬실리케이트 및 아릴실리케이트의 어느 한쪽이나 또는 양쪽의 부분 가수분해물이고, 상기 알킬리화합물은 알킬리금속의 수산화물이거나 그의 염 또는 알콕시드이며, 이를을 가수분해 후의 SiO_2 와 Na_2O 의 구성비율에 상응되도록 배합함을 특징으로 하는 내화를 성형품의 제조방법.

청구항 12

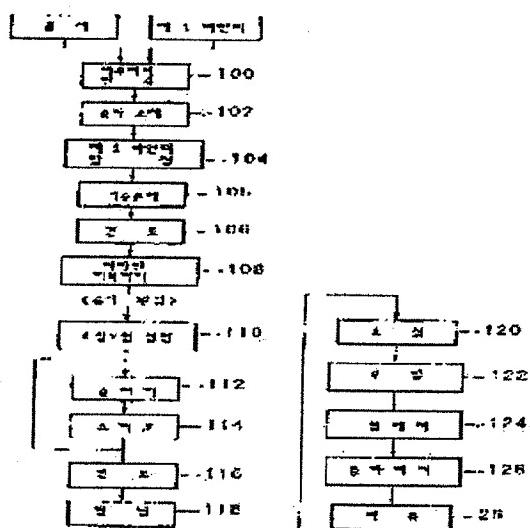
제 4 항에 있어서, 상기 가수분해반응은 대기중의 수분, 가습기에 의한 수분, 할할수알코올 중의 수분에 의해 행해짐을 특징으로 하는 내화를 성형품의 제조방법.

도면

五〇三



502



523-1

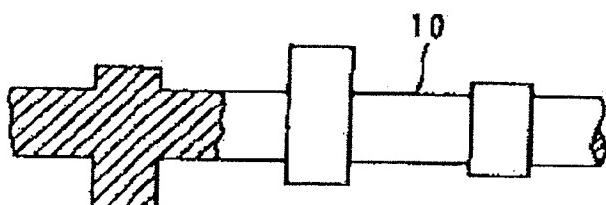


FIG. 6

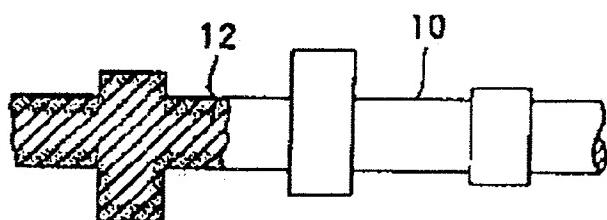


FIG. 6-C

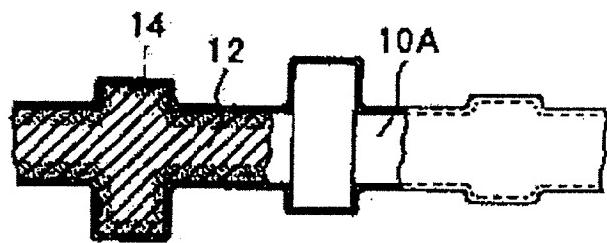
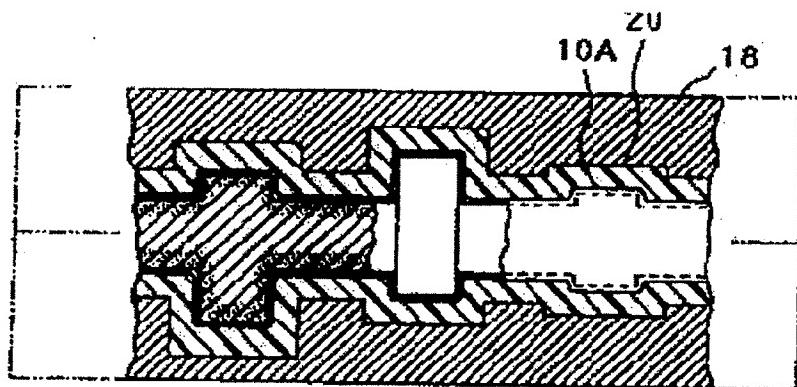
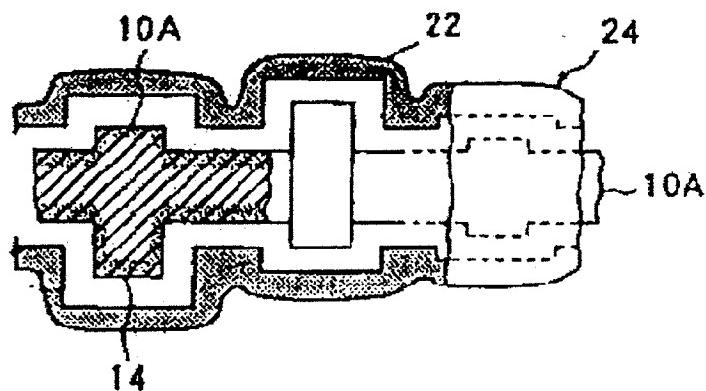


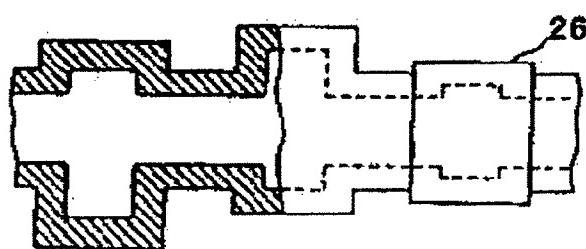
FIG. 6-D



EB4-E



EB4-F



EB5

